

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271649

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

C09K 9/02

G03C 1/73

G11C 13/04

(21)Application number : 04-102259

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1992

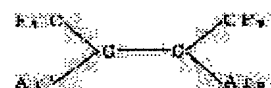
(72)Inventor : HORIKAWA YUKIO
ISHIKAWA ATSUSHI
KABASAWA MAKOTO
FUJINO YASUMITSU
IRIE MASAHIRO

(54) MULTICOLOR PHOTOCHROMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition which can develop any desired color on exposure to ultraviolet rays of a suitably selected wavelength or intensity by using specified diarylethene compounds.

CONSTITUTION: The objective composition comprises at least two diarylethene compounds selected from among compounds of formulas I-III, wherein Ar¹ to Ar⁵ are each a group of formula IV or V and Ar⁶ is a group of formula VI R¹, R⁴, R⁹ and R¹⁰ are each alkyl; R² and R³ are each R¹, alkoxyl, aryl or cyano; and R⁵ to R⁸ and R¹¹ to R¹⁴ are each H, R² or acyl).



I



II



III



IV



V



VI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271649

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 9/02

G 0 3 C 1/73

G 1 1 C 13/04

識別記号

B

5 0 3

庁内整理番号

6917-4H

8910-2H

8724-5L

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-102259

(22)出願日

平成4年(1992)3月26日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 堀川 幸雄

大阪府松原市柴垣1丁目27番12号

(72)発明者 石川 篤

大阪市西淀川区佃5丁目12番5-805号

(72)発明者 桃澤 誠

吹田市山田西4丁目4番14-1112号

(72)発明者 藤野 泰光

大阪市都島区友渕町1丁目6番1-305号

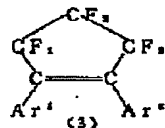
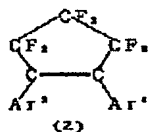
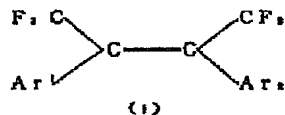
(72)発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1丁目29番地

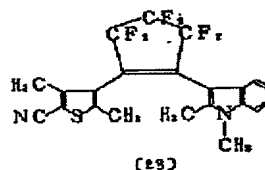
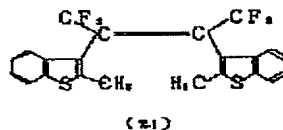
(54)【発明の名称】 マルチカラーフォトクロミック組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 一般式1~3、例えばそれぞれ式21~23*



* のジアリールエテン化合物で構成されるマルチカラーフォトクロミック組成物。



【効果】 本フォトクロミック組成物は、紫外光の波長や強度を適宜選定することにより任意の色に着色させることができ、各種表示、広告用ディスプレイ、装飾品あ

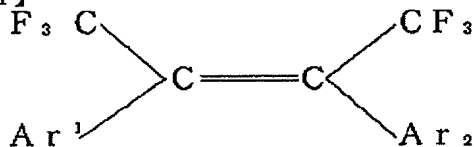
るいは玩具等に好適に用いることができる。又、光記録材料として、いわゆる波長多重記録媒体にも好適に用いられる。

1

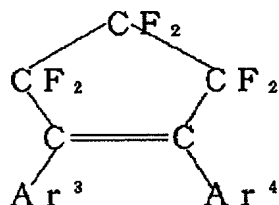
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式化1、化2及び化3で示される3種の化合物群の内、少なくとも2つの化合物群から選ばれたジアリールエテン化合物で構成されるマルチカラーフォトクロミック組成物。

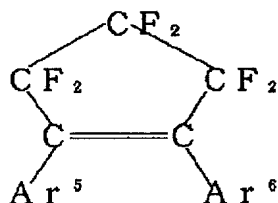
【化1】



【化2】

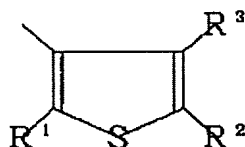


【化3】



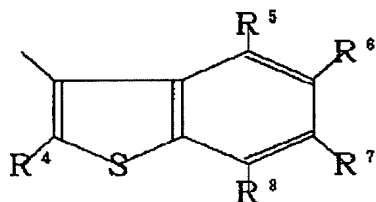
但し、式中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 は

【化4】



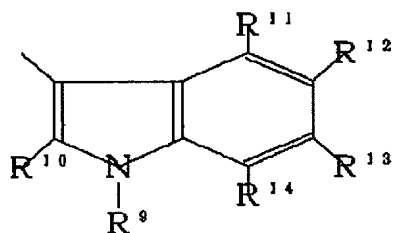
、又は

【化5】



を表し、 Ar^6 は

【化6】



を表す。又、 R^1 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} は、アルキル基を、 R^2 及び R^3 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシアノ基を、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ 及び $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、

2

水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基又はシアノ基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種表示、装飾品あるいは広告ディスプレイなどに応用できる多色表示できるフォトクロミック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、記録、記憶材料、複写材料、調光材料、印刷感光体、レーザー用感光体、マスキング材料、光量計、あるいは表示材料に利用される、光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトクロミック性を有する化合物が提案されている。

【0003】例えば、それらのフォトクロミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

【0004】ところで、フォトクロミック化合物の色変化を表示ディスプレイや装飾品あるいは玩具等に応用するには様々な色変化がある方が好ましく、そのために各種の構造のフォトクロミック化合物を単独であるいは混合して種々の色を出すことが提案されている。

【0005】しかしながら、これらの方法では一般に色変化は特定の2色間に限られており、同一材料で多数の色に変色させることはできず、いわゆるマルチカラー表示可能なフォトクロミック材料はないのが現状である。

【0006】

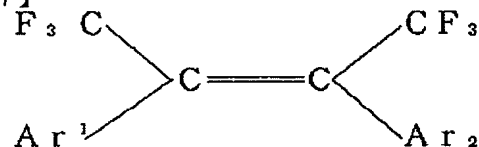
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、照射する光の波長及び強度を変えることによって、中間色を含め数多くの色を発現しうるフォトクロミック組成物を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記の目的は、下記一般式化7、化8及び化9で示される3種の化合物群の内、少なくとも2つの化合物群から選ばれたジアリールエテン化合物で構成されるマルチカラーフォトクロミック組成物により達成される。

【0008】

【化7】

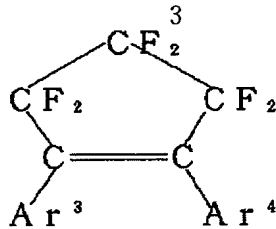


【0009】

【化8】

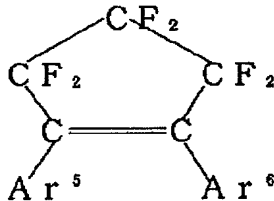
(3)

特開平5-271649



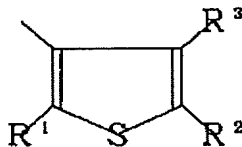
【0010】

【化9】

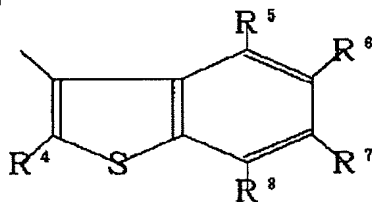


【0011】但し、式中 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 は

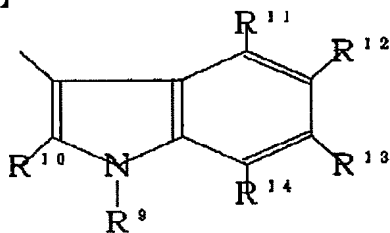
【化10】



、又は
【化11】



を表し、 Ar^6 は
【化12】



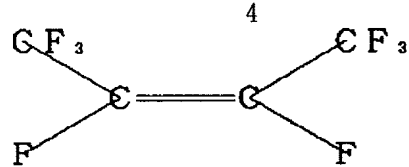
を表す。

【0012】又、 R^1 , R^4 , R^9 及び R^{10} は、アルキル基を、 R^2 及び R^3 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシアノ基を、 $R^5 \sim R^8$ 及び $R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アシル基又はシアノ基を表す。

【0013】本発明に用いられる化7で示されるジアリールエテン化合物は、次のようにして製造することができる。即ち、

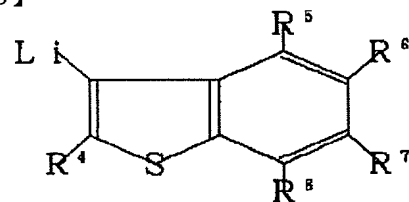
【化13】

で表されるオクタフルオロ-2-ブテンと、
【化14】



10

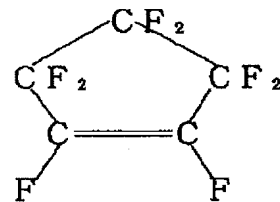
で表されるリチオチオフエン又は
【化15】



で表されるリチオベンゾチオフエンとを反応させる。

20 【0014】本発明に用いられる化8で示されるジアリールエテン化合物は、次のようにして製造することができる。即ち、

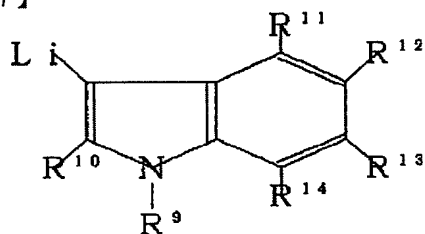
【化16】



30 で表されるパーフルオロアルケン化合物と、前記化14または化15で表されるアリールリチオ化物とを反応させる。

【0015】本発明に用いられる化9で示されるジアリールエテン化合物は、次のようにして製造することができる。即ち、前記化16で示されるパーフルオロアルケン化合物と、前記化14または化15で表されるアリールリチオ化物、及び

【化17】

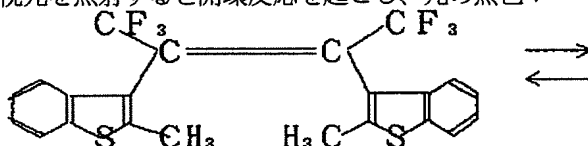


で表されるリチオインドールとを反応させる。

【0016】本発明に用いるジアリールエテン化合物は、いずれも紫外光を照射しなければ無色であるが、一般式化7で示される化合物は、300nm以下の紫外光で発色強度の高い化合物群であり、その一例として、

50

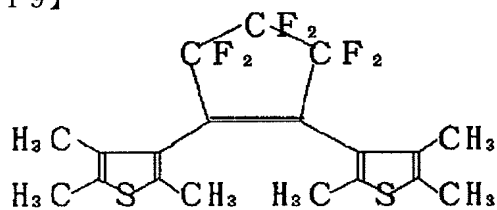
2, 3-ビス-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンは下記化18のように254nmの紫外光を照射すると閉環反応を起こし、黄色に着色する。次に、400nm以上の可視光を照射すると閉環反応を起こし、元の無色*



【0018】一般式化8で示される化合物は270~330nmの紫外光で特に発色しやすい化合物群であり、例えばその一例として、下記化19式に示す1, 2-ビス-(2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロペンテンは、313nm紫外光の照射で無色から赤色に着色し、可視光の照射で元の無色に戻る。

【0019】

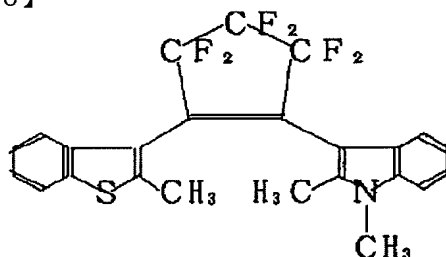
【化19】



【0020】また、一般式化9の化合物は330~380nmの紫外光で発色しやすい化合物群であり、その一例として、下記化20で示される1-(1, 2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロペンテンは、365nm紫外光の照射で無色から青紫色に着色し、同様に可視光の照射で元の無色に戻る。

【0021】

【化20】

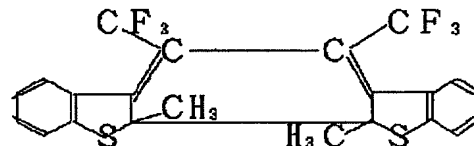


【0022】従って、例えば前記に示した3種のジアリールエテン化合物からなる組成物は、3種の吸光度のピークをもつため、紫外光を照射しなければ無色であるが、254nmの紫外光で黄橙色、313nm紫外光で赤色、365nmの紫外光で青紫色、254nmと313nmの紫外光で橙色、254nmと365nmの紫外光で灰青色、313nmと365nmの紫外光で紫色、また254nmと313nmと365nmの3種の紫外光では灰紫色になる。更に、それぞれの紫外光の照射強度を変えると、任意の中間色にすることも可能である。

*に戻る。又、この化合物は300nm以上の光ではほとんど発色しない。

【0017】

【化18】



【0023】本発明のフォトクロミック組成物は、前記の3種の化合物群の内、少なくとも2つの群から選ばれたジアリールエテン化合物から構成されれば良く、又同一の群から複数の化合物を用いることもできる。

【0024】本発明のフォトクロミック組成物を構成するジアリールエテン化合物の着色は、熱で消色しないため通常の照明の下では数10分以上着色状態を保持しており、又着消色の繰り返し耐久性に優れるので、各種表示には極めて適している。更に、紫外光の光ビームをレンズなどで絞れば、微細な模様や文字を表示することも出来る。

【0025】本発明のフォトクロミック組成物は、3種のジアリールエテン化合物から選ばれた2種以上の化合物だけで作成することができるが、他の色素や顔料と混合することも可能である。特に、酸化チタン等の白色顔料と併用すると白色と任意の色相が得られる利点がある。また、アクリル系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂あるいはウレタン樹脂等の樹脂に分散させて使用することも出来る。

【0026】本発明のフォトクロミック組成物は、目的に適した形状の透明あるいは不透明な材料の表面に被覆して用いることができ、その方法としては真空蒸着法、塗布法、スピニング法、ディッピング法あるいはキャスト法などが挙げられる。

【0027】本発明のフォトクロミック組成物は、樹脂中に分散させ、フィルムやシートとして用いることもでき、また紙や布に含浸あるいは印刷しても良い。

【0028】3種のジアリールエテン系化合物は、予め混合して用いてもよいが、材料表面に順次積層してもよい。また、別々に樹脂中に分散させたフィルムやシートを張り合わせて使用することもできる。

【0029】着色させる光源としては、個々に着色させる波長の紫外光を発生するものならば、特に限定されるものではないが、例えば水銀ランプやキセノンランプが好適に用いられ、必要により特定の波長の紫外光を通すフィルター等と組み合わせても良い。

【0030】各種表示や装飾品等のように直接フォトクロミック組成物の色変化を観察できる用途は勿論のこと、例えばフォトクロミック組成物を分散した透明フィルムをプロジェクター等を用いて、紫外光による色変化

を投影することもできる。

【0031】

【発明の効果】以上のように、本発明のフォトクロミック組成物は、紫外光の波長や強度を適宜選定することにより任意の色に着色させることができ、各種表示、広告用ディスプレイ、装飾品あるいは玩具等に好適に用いることができる。又、光記録材料として、いわゆる波長多重記録媒体にも好適に用いられる。

【0032】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0033】

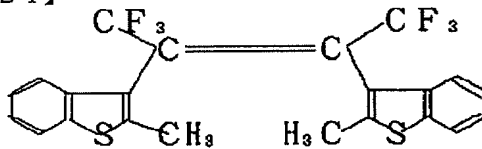
【実施例】

実施例1

下記構造式化21、化22及び化23のジアリールエテン系化合物それぞれ、2g、1.5g、1gとポリスチレン樹脂40gを400mlのトルエンに溶解した。この溶液に直径18cmのろ紙を入れ、引上げた後風乾し、フォトクロミック組成物を有するシートとした。

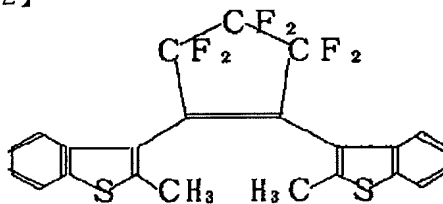
【0034】

【化21】



【0035】

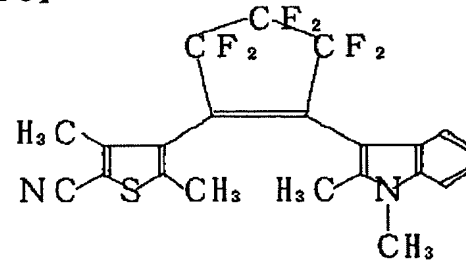
【化22】



10

* 【0036】

【化23】



【0037】3台の高圧水銀灯の前面にそれぞれ254nm、313nm、365nmの干渉フィルターを設置し、石英レンズを用いて前記シート上に、直径約1cmのビームが重なるように配置した。また、紫外光の強度は減光フィルターを組み合わせで調節した。

【0038】表1にそれぞれの紫外光を照射した場合の色相の一例を示すが、紫外光の波長と強度を選ぶことにより、一種類のフォトクロミック組成物でありながら様々な色に着色することができた。

20

【0039】

【表1】

30

*

254nm	100	100	0	0	0	0	0	100	100	0
313nm	0	100	100	100	100	50	0	0	100	0
365nm	0	0	0	30	100	100	100	50	100	0
色相	黄橙	橙	赤	赤紫	紫	青紫	青緑	緑	灰	白
0: 照射せず										
30: 30%減光フィルターを併用して照射										
50: 50%減光フィルターを併用して照射										
100: 減光フィルターなしで照射										

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いたジアリールエテン系化合物の着色時のそれぞれの吸収スペクトルを示す。

【符号の説明】

(A)・・・化21の着色体の吸収スペクトル

(B)・・・化22の着色体の吸収スペクトル

(C)・・・化23の着色体の吸収スペクトル

【図1】

